

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61295388 A**

(43) Date of publication of application: **26.12.86**

(51) Int. Cl

C25B 11/20

(21) Application number: **60136492**

(22) Date of filing: **21.06.85**

(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **FUJITA YUKO
MUTO TAMOTSU**

**(54) PRODUCTION OF ION EXCHANGE RESIN
MEMBRANE-ELECTRODE JOINED BODY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce an ion exchange resin membrane-electrode joined body having a large working area by dissolving a metallic compound in a soln. of an ion exchange resin contg. fluorine in an org. solvent, treating the resulting soln. with a reducing agent, and applying it to a membrane of an ion exchange resin contg. fluorine.

CONSTITUTION: A compound contg. a catalytic metal such as a salt or ammine complex of a platinum group metal is dissolved in a soln. prep'd. by dissolving an ion exchange resin having a polymer contg. fluorine as

the skeleton such as perfluorocarbonsulfonic acid resin in an org. solvent such as lower aliphatic alcohol or a mixture of the org. solvent with water. The soln. may be mixed with an aqueous soln. of the metallic compound. The resulting soln. is treated with a reducing agent such as hydrazine to deposit the catalytic metal. The ion exchange resin soln. contg. the dispersed or suspended fine metallic particles is applied to one side or both sides of a membrane of an ion exchange resin having a polymer contg. fluorine as the skeleton. The solvent is then evaporated. Thus, an ion exchange resin membrane-electrode joined body having an increased practical working area is obt'd.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑤ 日本国特許庁 (JP)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報 (A) 昭61-295388

⑧ Int.CI.
C 25 B 11/20識別記号 厅内整理番号
8520-4K

⑨ 公開 昭和61年(1986)12月26日

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑩ 発明の名称 イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法

⑪ 特 願 昭60-136492

⑫ 出 願 昭60(1985)6月21日

⑬ 発明者 藤田 雄耕 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬堀町1番地 日本電池株式会社内

⑭ 発明者 武藤 保 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬堀町1番地 日本電池株式会社内

⑮ 出願人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬堀町1番地

⑯ 代理人 弁理士 鈴木 彰

明細書

1. 発明の名称

イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法

2. 特許請求の範囲

合フッ素基分子を骨格とするイオン交換樹脂の有機溶媒膜もしくは有機溶媒と水との混合溶媒膜に企朢を含む化合物を溶解せしめるか又は企朢を含む化合物の水溶液を混合せしめた混合液に還元剤を作用せしめることにより、企朢を析出せしめて得られる金属が分散導入せるイオン交換樹脂の透波もしくは該透波とフッ素樹脂膜との混合透波膜を合フッ素基分子を骨格とするイオン交換樹脂の片面もしくは両面に接着せしめることを特徴とするイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明はイオン交換樹脂膜を固体電解質とする各種電気

化学装置に用いられるイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。

従来の技術

イオン交換樹脂膜を固体電解質とする電気化学装置には、燃焼電池、水素解燃、食塩電解池、陰陽分離装置、電離浴解槽あるいは水電解式電気センサなどがある。これらの電気化学装置においては、一般にイオン交換樹脂膜に電極が一体に接合されたものが用いられる。イオン交換樹脂膜に電極を接合する方法としては、電極触媒助走とフッ素樹脂粘着剤との混合物をホットプレスする方法(例えば特公昭58-15544号)と、丸電導メッキ法(例えば特開昭55-38934号)とが覚察されている。

発明が解決しようとする問題点

従来のイオン交換樹脂膜-電極接合体においては、ホットプレス法にしろ丸電導メッキ法にしろ、電極反応サイトが電解質であるイオン交換樹脂膜と電極との接合部である二次元的な界面に局限されていたため、実質的な作用面積が小さかった。

問題点を解決するための手段

特開昭61-295388 (2)

本発明は、含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂の有機溶媒溶液もしくは有機溶媒と水との混合溶液溶液に鉛錫金属を含む化合物を直接溶解せしめるか又は鉛錫金属を含む化合物の水溶液を混合せしめたものに還元剤を作用せしめることにより、金属を析出せしめて得られる金属が分散懸濁せるイオン交換樹脂の溶液もしくは該溶液とフッ素樹脂懸濁液との混合懸濁液をイオン交換樹脂間に施すせしめることによって、上述の如き問題を解決せんとするものである。

作用

含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂には、例えばパーカー・オロカーボンスルフロン酸樹脂がある。パーカー・オロカーボンスルフロン酸樹脂は、高温高圧下では低級脂肪族アルコールあるいはジメチルスルフォキシドなどの有機溶媒に溶解することが知られている。このようなパーカー・オロカーボンスルフロン酸樹脂の溶液は例えばアメリカのアルドリッヂケミカル社からナフィオン溶液(低級脂肪族アルコールと水との混合溶液溶

液)という商標で販売されている。

上記パーカー・オロカーボンスルフロン酸樹脂の溶液に鉛錫金属を含む化合物を直接溶解させるか又は鉛錫金属を含む化合物の水溶液を混合すると、スルフロン酸基の水素イオンと鉛錫金属イオンあるいは鉛錫金属を含むカチオンとの還元が起こり、パーカー・オロカーボンスルフロン酸樹脂に鉛錫金属が捕捉されたような形になる。このような混合溶液を還元剤で処理すると鉛錫金属が析出し、イオン交換樹脂溶液の中で、微粒に分散懸濁する。このようなイオン交換樹脂の溶液もしくは該溶液とフッ素樹脂懸濁液との混合溶液溶液を含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂懸濁液に接触し、接触を繰り返せしめると、イオン交換樹脂と鉛錫金属-イオン交換樹脂複合体との複合体が形成される。なお、連続したのち、常温でアレスするか加熱してアレスすると接合強度が大きくなる。かくして、イオン交換樹脂と鉛錫金属-イオン交換樹脂複合体との複合体が完成する。鉛錫金属-イオン交換樹脂複合体は密相として作用する。

このようなイオン交換樹脂-電極複合体においては、電極の中のイオン交換樹脂も固体電解質として機能するので、反応サイトは従来のようにイオン交換樹脂層と電極との二次元的な界面だけではなくて、電極の中の鉛錫金属とイオン交換樹脂との接点をも含めた三次元的な拡がりをもつことになり、実質的な電極作用面積が増大し、このような複合体を電気化学装置に適用したとき、分極特性が向上する。

鉛錫金属としては、白金底金属を用いるのが適当である。また鉛錫金属を含む化合物としては、鉛錫金属の塩もしくはアンミン錯体が適当である。さらに還元剤としては、ヒドラクシン、水素化ホウ素ナトリウムあるいは水素等が適用可能である。

なお、電極の銀、カーボン粉末を混合懸濁液の中に添加すると、鉛錫金属の使用量を減らすことができるという意味で効果的なことがある。

実施例

次に本発明によるイオン交換樹脂-電極複合体の製造法の一実施例を説明する。

直径が120mmのパーカー・オロカーボンスルフロン酸樹脂であるデュポン社(アメリカ)製のナフィオン117膜の片面の中心部の直径50mmの部分に、無毒解メッキ法により白金を接着せしめた。次にナフィオン117の5%有機溶媒-水混合溶液(アルドリッヂケミカル社(アメリカ)製、有機溶媒は低級脂肪族アルコール)10ccの中に、クロロベンタフタノニウム白金クロライド([Pt(NH₃)₂Cl₂Cl₄])の水溶液(白金として2mg/100ccを含む)を10cc加え、しばらく放置することにより、ナフィオン117溶液中のスルフロン酸基の水素イオンとクロロベンタフタノニウム白金イオン([Pt(NH₃)₂Cl₂Cl₄])とを置換した。次に5%の水素化ホウ素ナトリウムの水溶液を加え、クロロベンタフタノニウム白金イオンを還元して白金を析出させた。このとき、銀細な白金の粒子が溶液の中に分散懸濁される。次にこの分散懸濁液に、ポリ4フッ化エチレンの60%水溶液を3cc添加したものを、上述の白金を接着したナフィオン117膜の白金が接着されてい

特開昭61-295388 (3)

ない面に焼き付け、100℃の温度、100kg/cm²の圧力でプレスした。そして最後に上述のナフィオン樹脂-電極複合体を塩洗し、乾燥して、白金とナフィオン117とポリ4フッ化エチレン以外のすべての成分を除去した。かくして、イオン交換樹脂膜-電極複合体を完成した。

上記のようにして得られたイオン交換樹脂膜-電極複合体は、無電解メッキ法により複合された白金電極を陽極とし、白金とナフィオン117とポリ4フッ化エチレンとの混合物膜からなる陰極を陰極とし、この陰極に空気を供給し、陽極に水を供給すると、空気から酸素を電気化学的に分離する装置となる。

発明の効果

上述の実施例で得られたイオン交換樹脂膜-電極複合体をAとし、陰極を上述の支承樹脂と同様にして形成し、陰極をホットプレス法で白金ブラックとポリ4フッ化エチレンとの混合物により形成した従来方法によるイオン交換樹脂膜-電極複合体をBとし、それぞれを用いて電気化学的酸素分

離装置を構成し、電流-電圧特性を求めたところ、図に示すような結果が得られた。この図から明らかのように、本発明によって得られたイオン交換樹脂膜-電極複合体の方がよりすぐれた特性を示すことが確認している。これは電極膜を電極樹脂とイオン交換樹脂との混色膜から形成することによって、実質的な作用面積が増大したからに過ぎない。

以上のように本発明方法によれば、従来の無電解メッキ法、ホットプレス法に比べて、実質的な作用面積の多いイオン交換樹脂膜-電極複合体を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法および従来の方法によって得られたイオン交換樹脂膜-電極複合体を電気化学的酸素分離装置に用いた場合の電流-電圧特性を示す図である。

代理人弁護士 鈴木

